

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/40557 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 220/24

LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03539

(22) Date de dépôt international :
13 novembre 2001 (13.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/14723 15 novembre 2000 (15.11.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ATO-
FINA** [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **JUHUE,
Didier** [FR/FR]; 8, clos de la Fontaine, F-27200 Vernon
(FR). **PABON, Martial** [FR/FR]; 7, rue Kléber, F-92400
Courbevoie (FR). **KOWALIK, André** [FR/FR]; 3, allée
Henri Becquerel, F-60270 Gouvieux (FR). **CORPANT,
Jean-Marc** [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 San-
nois (FR).

(74) Mandataire : **GRANET, Pierre**; ATOFINA, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,
ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: FLUORINATED COPOLYMERS FOR HYDROPHOBIC AND OLEOPHOBIC TREATMENT OF BUILDING MA-
TERIALS

(54) Titre : COPOLYMERES FLUORES POUR LE TRAITEMENT HYDROPHOBE ET OLEOPHOBE DES MATERIAUX DE
CONSTRUCTION

(57) Abstract: The invention concerns fluorinated copolymers derived from polymerisation of a polyfluorinated monomer,
a (meth)acrylate amino alcohol, vinyl acetate, and a silane monomer in a organic solvent capable of being distilled, aqueous
compositions containing them, and their use for treating solid substrates, in particular building materials.

(57) Abrégé : Copolymères fluorés résultant de la polymérisation d'un monomère polyfluoré, d'un (méth)acrylate d'aminoalcool,
de l'acétate de vinyle, et d'un monomère silané dans un solvant organique distillable, compositions aqueuses les comprenant, et leur
utilisation pour le traitement de substrats solides, notamment des matériaux de construction.

WO 02/40557 A1

**COPOLYMERES FLUORES POUR LE TRAITEMENT HYDROPHOBE ET
OLEOPHOBE DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION**

DESCRIPTION

5 La présente invention concerne de nouveaux copolymères acryliques fluorés cationiques, des compositions aqueuses les comprenant, et leur utilisation pour le revêtement et l'imprégnation de substrats divers tels que textiles, cuirs, bois, non-tissés, métaux, et plus particulièrement le revêtement et l'imprégnation des matériaux de construction, pour assurer leur protection durable contre l'eau et la salissure. Elle a enfin pour objet les substrats solides,
10 et notamment les matériaux de constructions ainsi traités.

Il est connu depuis longtemps que les composés fluorés, et en particulier les compositions à base de polymères fluorés assurent la protection contre l'eau, l'huile et la graisse, de supports de nature très variée comme le textile, le cuir ou le papier.

Il est également reconnu que les polymères fluorés peuvent protéger efficacement les
15 matériaux de construction contre les agressions extérieures telles que l'eau et la salissure.

Les compositions divulguées dans la demande internationale WO 97/39072 sont ainsi utiles pour cette dernière application. Il s'agit toutefois de compositions aqueuses de copolymères acryliques cationiques fluorés qui contiennent encore des quantités non négligeables de solvant organique.

20 La demande WO 00/05183 décrit une composition également adaptée à la protection des matériaux de construction contre l'eau et les salissures, qui comprend outre un copolymère tel que celui mentionné par la demande WO 97/39072 citée précédemment, un assistant de pénétration qui est un composé organique tensio-actif facilitant la pénétration et le mouillage d'un substrat calcaire et/ou silicié. Sur un plan pratique, la présence de cet assistant entraîne
25 cependant aussi celle d'un solvant organique éventuellement toxique, et donc peu appréciée par les applicateurs.

La demande WO 97/00230 décrit une composition à base de polymère fluoré comprenant un monomère silané, utile pour traiter les substrats poreux tels que les matériaux de construction, contre les taches à base d'eau et de graisse. Cette composition est aqueuse et
30 stable, et présente une bonne résistance à l'abrasion.

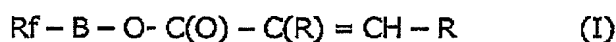
La tenue à l'abrasion caractérise la durabilité des traitements de surface des matériaux de construction. Cette tenue mécanique peut être évaluée à l'aide d'un "scrubbing test" (test de brossage) qui simule un nettoyage agressif réalisé sur le revêtement en présence d'un détergent. Ce test est notamment décrit dans le brevet WO 97/00230. Les copolymères compris
35 dans la composition de WO 97/00230 sont cependant de type anionique. Ils pénètrent de façon importante à l'intérieur des substrats tels que les pierres calcaires ou le béton, et il est donc nécessaire d'en appliquer une forte concentration pour obtenir un revêtement hydrophobe et

oléophobe de la surface du substrat qui soit efficace. Ils ont par conséquent l'inconvénient d'être peu économiques.

Il a maintenant été trouvé que l'introduction d'un monomère silané spécifique dans un polymère acrylique cationique fluoré permet d'obtenir un traitement hydrophobe et oléophobe des matériaux de construction efficace à faible concentration et présentant également une bonne tenue à l'abrasion. Ce polymère est en outre applicable sous la forme d'une dispersion aqueuse stable au stockage et exempt de solvant organique.

Les copolymères acryliques fluorés cationiques selon la présente invention sont obtenus par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant en poids :

(a) de 50 à 92%, de préférence de 70 à 90%, d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule générale :



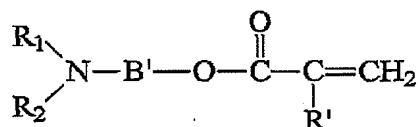
dans laquelle :

- R_f représente un radical perfluoré à chaîne linéaire ou ramifiée, contenant 2 à 20 atomes de carbone, de préférence 4 à 16 atomes de carbone,

- B représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,

- l'un des symboles R représente un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;

(b) de 1 à 25%, de préférence de 8 à 18%, d'un ou plusieurs monomères de formule générale :



(II)

dans laquelle :

- B' représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone,

- R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone,

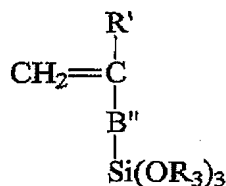
- les symboles R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 18 atomes de carbone (de préférence de 1 à 4 atomes de carbone) ou un radical hydroxyéthyle ou benzyle, ou R_1 et R_2 ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle-1 ;

(c) de 0 à 25%, de préférence de 2 à 10%, d'un dérivé vinylique de formule générale :

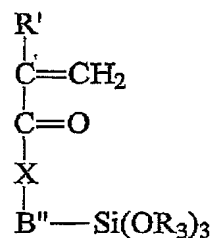


dans laquelle R'' est un groupement alkylcarboxylate ou alkyléther contenant de 1 à 18
5 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;

(d) de 0,5 à 20%, de préférence de 1 à 10%, d'un monomère de formule générale :



(IVA)



(IVB)

ou

10 dans laquelle :

- R' est tel que défini précédemment,
- B'' représente B' tel que défini précédemment ou une liaison simple,
- X représente un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre,
- R₃ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10, de

15 préférence de 1 à 5 atomes de carbone ; et

(e) de 0 à 10 %, de préférence de 0 à 8 %, d'un monomère quelconque autre que les monomères de formules I, II, III et IV.

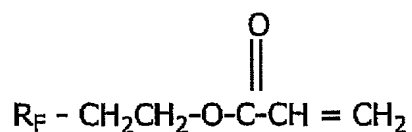
20 Les copolymères fluorés selon la présente invention sont préparés par copolymérisation des monomères en solution dans un solvant organique distillable. On entend par distillable tout solvant organique ou mélange de solvants organiques dont la température d'ébullition à pression atmosphérique est inférieure à 150°C. Le milieu réactionnel est ensuite dilué à l'eau en présence d'un acide minéral ou organique pour salifier les macromolécules.

25 Selon une variante préférée de l'invention, cette étape de dilution est réalisée en présence de peroxyde d'hydrogène, ou est suivie d'un traitement au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

30 Bien que ces copolymères acryliques cationiques fluorés soient plus particulièrement adaptés au traitement des matériaux de construction, ils peuvent aussi être utilisés pour le traitement oléophobe et hydrophobe d'autres substrats tels que les papiers, les textiles, les non-tissés, les cuirs et les moquettes.

Selon la présente invention, on préfère utiliser :

(a) comme monomères polyfluorés de formule I, les composés de formule :

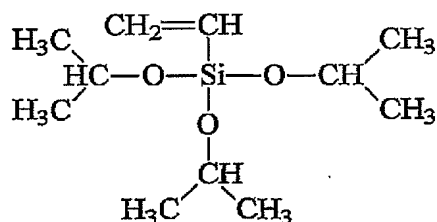


dans laquelle R_F est un radical perfluoroalkyle contenant 4 à 16 atomes de carbone ;

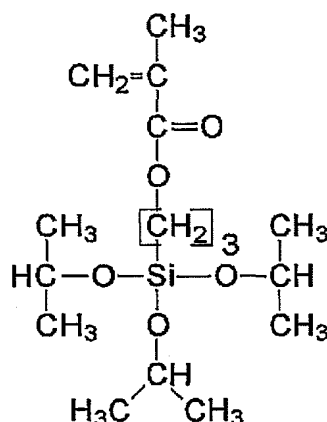
(b) comme monomère de formule II, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle de formule : $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$;

(c) comme monomère de formule III, l'acétate de vinyle ; et

(d) comme monomère de formule IV, le vinyltriisopropoxysilane de formule :



ou le méthacrylate de propyltriisopropoxysilane de formule :



Comme solvant organique distillable, dans lequel est effectuée la copolymérisation, on peut mentionner à titre non limitatif des cétones (par exemple l'acétone, la méthyl éthyl cétone), des alcools (par exemple l'isopropanol), des éthers (par exemple l'éther méthylique).

Pour la mise en oeuvre de l'invention, on préfère utiliser comme solvant la méthyl isobutyl cétone (MIBK) ou la méthyl éthyl cétone (MEK) ou un mélange de celles-ci avec l'acétone.

La concentration totale des monomères dans le solvant ou mélange de solvants organique(s) peut aller de 20 à 70 % en poids et est de préférence comprise entre 40 et 60 %.

La copolymérisation est effectuée en présence d'au moins un amorceur, utilisé à raison de 0,1 à 2 % par rapport au poids total de monomères. Comme amorceurs, on peut utiliser des peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de succinyle et le perpivalate de tert-butyle, ou des composés azoïques comme, par exemple, l'azo-2,2'-bis-isobutyronitrile, et l'azo-4,4'-bis(cyano-4-pentanoïque). L'étape de copolymérisation peut être réalisée à une température allant de 40°C jusqu'au point d'ébullition du mélange réactionnel. De préférence, on opère entre 60 et 90°C.

L'étape de dilution consiste à ajouter à la solution organique du copolymère une solution aqueuse d'un acide minéral ou organique fort ou moyennement fort, c'est-à-dire dont la constante de dissociation ou la première constante de dissociation est supérieure à 10^{-5} .

Comme exemples de tels acides on peut citer les acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, acétique, formique, propionique ou lactique, mais de préférence on utilise l'acide acétique. La quantité de solution aqueuse à utiliser et sa concentration en acide doivent être suffisantes, d'une part, pour salifier complètement les fonctions amine apportées par le ou les monomère(s) de formule II et, d'autre part, pour obtenir une solution finale de copolymère ayant une teneur comprise entre 5 et 40 %, de

préférence entre 20 et 30 %. Pour la salification complète des fonctions amines, la quantité d'acide est avantageusement comprise entre 0 et 5 équivalents acide par rapport au(x) monomère(s) de formule II, de préférence entre 1 et 2 équivalents.

5 La quantité de peroxyde d'hydrogène utilisée est comprise entre 0 et 10 %, de préférence de 0,5 à 4 % par rapport au poids total de monomères initial. Le traitement s'effectue entre 25 et 100°C, de préférence de 70 à 85°C.

La présente invention a également pour objet les compositions aqueuses comprenant un copolymère fluoré tel que défini précédemment. Les dites compositions sont obtenues en complétant le procédé de fabrication du copolymère fluoré tel que défini précédemment par une
10 étape de distillation, afin d'éliminer toute trace du solvant organique de synthèse. Les compositions aqueuses obtenues ne présentent donc pas de point d'éclair entre 0 et 100°C suivant la norme ASTM D3828. La distillation peut s'effectuer à pression atmosphérique ou réduite. Ces compositions aqueuses se présentent généralement sous forme de dispersions stables au cours du temps. Ainsi ces dispersions demeurent homogènes, et peuvent donc être
15 transportées et stockées tout en demeurant aptes à leur mise en œuvre pour le traitement hydrophobe et oléophobe des substrats. Elles sont également avantageusement diluables à l'eau.

La concentration de copolymère fluoré selon l'invention dans l'eau est généralement comprise entre 1 et 50 %, de préférence entre 20 % et 30 %.

20 La présente invention a également pour objet un substrat solide comprenant, et de préférence revêtu par, au moins un copolymère fluoré selon l'invention, tel que défini précédemment.

Comme substrats susceptibles d'être rendus oléophobes et hydrophobes avec les produits selon l'invention, on peut utiliser des matériaux très divers tels que, par exemple, les
25 papiers, les cartons et les matériaux assimilés, les articles tissés ou non-tissés à base de cellulose ou de cellulose régénérée, de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques comme le coton, l'acétate de cellulose, la laine, la soie, les fibres de polyamide, polyester, polyoléfine, polyuréthane ou polyacrylonitrile, le cuir, les matières plastiques, le verre, le bois, les métaux, la porcelaine, les surfaces peintes.

30 On préfère toutefois utiliser un matériau de construction tel que la brique, les tuiles, les carreaux de terre cuite ou de céramique, les pierres naturelles ou reconstituées, le plâtre, le béton, le ciment ou mortier, le bois, le verre, les métaux et les matières plastiques.

Le béton, la pierre, la brique et les carrelages sont un matériau encore plus particulièrement préféré.

35 Lorsque, selon une variante préférée de l'invention, le substrat solide est un matériau de construction, la dose de copolymère fluoré appliquée est généralement comprise entre 0,1 et

10 g/m², de préférence entre 1 et 5 g/m² par rapport à la surface du dit substrat.

L'application des compositions peut se faire en une ou plusieurs couches suivant les techniques bien connues en soi, par exemple, par pulvérisation, immersion, étendage à la brosse ou au rouleau.

5 Les compositions selon l'invention peuvent également être mélangées à d'autres compositions, notamment des compositions comprenant un polymère acrylique cationique fluoré sans monomère silané. Elles peuvent également être mélangées avec des alcools polyvinyliques comme décrit dans le brevet EP-A 0 714 870 .

10 Le revêtement obtenu est classiquement séché à température ambiante. Il peut aussi être séché à température plus élevée, dans un four ou une étuve. Il peut également être appliqué sur un support chaud.

Pour évaluer les performances des substrats traités selon l'invention, on a utilisé les tests suivants :

15 - Test d'oléophobie

L'oléophobie est mesurée suivant la méthode décrite dans « AATCC Technical Manual », Test Method 118-1992, qui évalue la non-mouillabilité du substrat par une série de liquides huileux numérotés de 1 à 8 :

- | | | |
|----|--------|--|
| | - N° 1 | Huile de Vaseline |
| 20 | - N° 2 | Huile de Vaseline/n-Hexadécane (65/35) |
| | - N° 3 | n-Hexadécane |
| | - N° 4 | n-Tétradécane |
| | - N° 5 | n-Dodécane |
| | - N° 6 | n-Décane |
| 25 | - N° 7 | n-Octane |
| | - N° 8 | n-Heptane |

Le test consiste à déposer sur le substrat traité des gouttes de ces mélanges, puis à mesurer l'effet de la goutte après 30 secondes de contact.

30 La cotation se fait en donnant la valeur du numéro de la dernière goutte de liquide qui n'a ni pénétré, ni mouillé le substrat.

- Test d'hydrophobie

La méthode est inspirée du test d'oléophobie décrit ci-dessus. Les liquides de test numérotés de 1 à 10 sont des mélanges pondéraux d'eau déminéralisée et de Propanol 2.

35

	Composition pondérale	
Références des liquides tests	Eau déminéralisée	Propanol-2
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

Le test consiste à déposer sur les substrats traités des gouttes de ces mélanges, puis à mesurer l'effet de la goutte après 30 secondes de contact.

La cotation se fait en donnant la valeur du numéro de la dernière goutte de liquide qui n'a ni pénétré, ni mouillé le substrat.

- Test de tenue à la pression hydrostatique

Ce test consiste à mesurer la résistance à l'eau d'un substrat vertical en terre cuite traité selon l'invention, lorsque l'eau est appliquée à la surface du dit substrat à une certaine pression hydrostatique. Ce test vise à évaluer la résistance à la pluie par vent fort d'une façade traitée selon l'invention.

On utilise pour cela le dispositif représenté sur la figure 1 comprenant une pipe de verre (1) fixée à la surface du substrat vertical (2), et remplie d'eau (3) afin d'exercer une pression hydrostatique à la surface du substrat (2).

La colonne d'eau a une hauteur de 95 mm. Ceci donne sur la surface du substrat une pression hydrostatique de 950 Pa (égale à 95 Kg/m²).

La pipe de verre est fixée sur le substrat à l'aide d'un adhésif élastomère (4) à base de silicone. Le bouchon (6) fixé sur le capillaire (5) permet d'éviter l'évaporation de l'eau.

Il a été vérifié préalablement à la mise en oeuvre du test que la baisse du niveau d'eau dans la pipe de verre ne correspond qu'à l'absorption d'eau par le substrat et qu'elle n'est pas influencée par l'évaporation ou par l'absorption d'eau par l'adhésif (4). Pour ce faire, ce dispositif a été fixé sur une plaque de verre en tant que substrat. Après sept jours, aucune baisse de niveau d'eau n'a été observée.

Le test consiste à mesurer la quantité d'eau contenue dans la pipe de verre qui est absorbée par le substrat en fonction du temps. Cette quantité d'eau est mesurée pour le substrat non traité et pour le même substrat traité.

L'efficacité du traitement (exprimé en %) est défini par la formule :

$$\text{Efficacité (\%)} = 100 \times (1 - Q_1/Q_0)$$

dans laquelle :

Q_0 représente la quantité d'eau absorbée par le support non traité ;

Q_1 représente la quantité d'eau absorbée par le support traité.

- Test de tenue au brossage ("scrubbing test")

Ce test consiste à mesurer la tenue au brossage des propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie du substrat traité au moyen d'une composition aqueuse selon l'invention, telles que déterminées par les 3 tests précédemment décrits, dans des conditions standardisées de nettoyage ou brossage.

Il met en oeuvre une opération de nettoyage du substrat effectué dans les conditions suivantes :

- dépôt de 2 ml d'une solution aqueuse à 6% en poids de détergent (Typol)
- cinquante passages sur le substrat d'une brosse en NYLON de surface de 2,5 x 7 cm², appliquée avec une force perpendiculaire au support de 10 N, correspondant à une durée totale de 45 s ;
- rinçage de la surface du substrat durant 1 mn à l'eau de ville ;
- élimination de l'eau de ville par rinçage à l'eau déminéralisée.

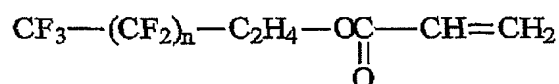
Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les parties indiquées sont en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 600 parties en volume, équipé d'une agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule de coulée, d'une arrivée d'azote et d'un dispositif de chauffage, on charge :

- 40 parties de MIBK, 26 parties d'acétone,
- 14,7 parties de méthacrylate de diméthylaminoéthyle (monomère de formule (II)),

- 7,8 parties d'acétate de vinyle (monomère de formule (III)),
- 3,9 parties de vinyl triisopropoxysilane (monomère de formule (IVA)),
- 76 parties d'un mélange d'acrylates fluorés (monomère de formule (I)) de formule :



5 dans laquelle n est égal à 5, 7, 9, 11 et 13, dans des rapports en poids moyens et respectifs de 1/63/25/9/3 ; et enfin

- 0,38 parties d'acide 4,4'-azobis(cyano-4-pentanoïque).

On chauffe à 70°C sous atmosphère d'azote pendant 4 heures, puis on introduit 0,3 parties d'acide 4,4'-azobis(cyano-4-pentanoïque) et on laisse le réacteur à 70°C pendant 4
10 heures.

Puis on coule en 3 heures à 70°C une solution aqueuse comportant 290 parties d'eau, 7,6 parties d'acide acétique et 2,4 parties d'eau oxygénée à 35 % en poids.

On maintient deux heures à 70°C sous balayage d'azote, puis on distille la solution sous pression réduite de manière à obtenir une solution à 25% de copolymère fluoré selon
15 l'invention.

Puis on refroidit jusqu'à la température ambiante. On obtient ainsi 390 parties d'une dispersion ambrée (S1) parfaitement stable dans le temps du copolymère acrylique cationique fluoré selon l'invention dont la composition pondérale théorique est de 74/14/8/4 en monomères de formule respective I/II/III/IVA.

20 Cette dispersion ne comprend pas de solvant organique, et ne présente donc pas de point d'éclair entre 0 et 100°C selon la norme ASTM D3828.

EXEMPLE COMPARATIF 1

On procède comme dans l'exemple 1 mais en supprimant totalement le vinyl
25 triisopropoxysilane et en le remplaçant par de l'acide méthacrylique et de l'acétate de vinyle. On introduit ainsi 15,2 parties de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, 1,2 parties d'acide méthacrylique, 8,4 parties d'acétate de vinyle, 77,6 parties du mélange d'acrylates fluorés.

On obtient alors 390 parties d'une dispersion ambrée (Sc1) parfaitement stable dans le temps d'un copolymère acrylique cationique fluoré sans monomère silané. Cette solution ne
30 présente pas de point d'éclair entre 0 et 100°C selon la norme ASTM D3828.

EXEMPLE 2

On utilise les solutions (S1) et (Sc1). On prépare à partir de celles-ci les solutions diluées Sd1 et Sd2 décrites ci-dessous :

Composition (g/l)	Sd1	Sd2
S1	80	0
Sc1	0	80
Eau	920	920
<i>Total</i>	<i>1000</i>	<i>1000</i>

Les solutions diluées sont appliquées en croix au pinceau (largeur de 4-5 cm) sur des carreaux de terre cuite (par exemple, provenance Brunateau S.A., F-40990 St Paul les Dax). Le dépôt est de 100 ± 10 g/m² de composition diluée, correspondant environ à 2 g/m² de copolymère. Les carreaux ainsi traités sont séchés trois jours à l'air libre et à température ambiante.

Les carreaux sont ensuite soumis aux tests d'oléophobie, d'hydrophobie et de tenue à la pression hydrostatique avant et après brossage. Les résultats de ces tests sont reportés ci-après.

Avant brossage :

Traitement	Test d'oléophobie	Test d'hydrophobie
Sd1	8	10
Sd2	8	10

Les résultats de tenue à la pression hydrostatique sont indiqués dans la figure 2 dans laquelle sont représentés en ordonnée l'efficacité (en %) et en abscisse le temps de mise en contact du substrat traité avec l'eau (en heures), selon que le traitement appliqué est Sd1 ou Sd2.

Il apparaît clairement que le copolymère fluoré de l'exemple 1 confère au substrat traité une très bonne efficacité dans le test de tenue à la pression hydrostatique : celle-ci est en effet comprise entre 95 et 100 % selon la durée de mise en contact avec l'eau. Au contraire, le polymère selon l'exemple comparatif 1 ne confère au substrat traité qu'une efficacité qui ne dépasse pas 88%.

Après brossage :

Traitement	Test d'oléophobie	Test d'hydrophobie
Sd1	5	4
Sd2	3	3

Les résultats de tenue à la pression hydrostatique sont indiqués dans la figure 3.

Il apparaît ainsi que le polymère fluoré de l'exemple 1 permet au substrat traité de mieux conserver ses propriétés oléophobiques après brossage (variation de cotation de 8 à 5) que celui de l'exemple comparatif 1 (cotation chutant de 8 à 3).

5 Il apparaît enfin clairement que le polymère fluoré de l'exemple 1 conserve après abrasion une très bonne tenue à la pression hydrostatique (diminution d'efficacité de seulement 5%), alors que la tenue à la pression procurée par celui de l'exemple comparatif chute de 15% après abrasion.

10 **EXEMPLE 3**

On prépare un copolymère acrylique cationique fluoré en répétant l'exemple 1, sauf que l'on remplace le vinyl triisopropoxysilane (monomère de formule (IVA)), par le méthacrylate de propyltriisopropoxysilane (monomère de formule (IVB)).

15 La mise en œuvre des tests d'application conduit à des résultats identiques à ceux obtenus pour le copolymère fluoré de l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Copolymères acryliques fluorés cationiques susceptibles d'être obtenus par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant en poids :

(a) de 50 à 92%, de préférence de 70 à 90%, d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule générale :



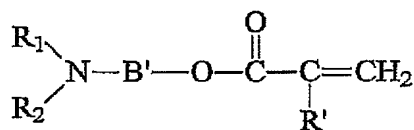
dans laquelle :

- R_f représente un radical perfluoré à chaîne linéaire ou ramifiée, contenant 2 à 20 atomes de carbone, de préférence 4 à 16 atomes de carbone,

- B représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,

- l'un des symboles R représente un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;

(b) de 1 à 25%, de préférence de 8 à 18%, d'un ou plusieurs monomères de formule générale :



(II)

dans laquelle :

- B' représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone,

- R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone,

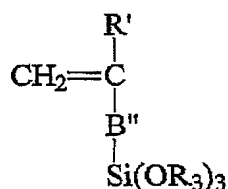
- les symboles R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 18 atomes de carbone (de préférence de 1 à 4 atomes de carbone) ou un radical hydroxyéthyle ou benzyle, ou R₁ et R₂ ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle-1 ;

(c) de 0 à 25%, de préférence de 2 à 10%, d'un dérivé vinylique de formule générale :

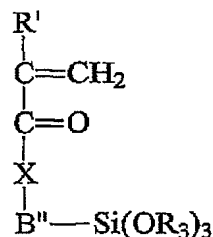


dans laquelle R'' est un groupement alkylcarboxylate ou alkyléther contenant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;

(d) de 0,5 à 20%, de préférence de 1 à 10%, d'un monomère de formule générale :



(IVA)



(IVB)

ou

dans laquelle :

- 5 - R' est tel que défini précédemment,
 - B'' représente B' tel que défini précédemment ou une liaison simple,
 - X représente un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre,
 - R₃ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10, de
 préférence de 1 à 5 atomes de carbone ; et

- 10 (e) de 0 à 10 %, de préférence de 0 à 8 %, d'un monomère quelconque autre que les
 monomères de formules I, II, III et IV ;

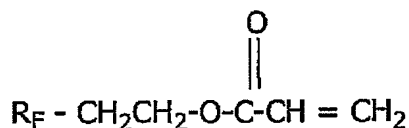
la dite polymérisation comprenant :

- la mise en solution des monomères dans un solvant organique distillable ; puis
 - la dilution du milieu réactionnel à l'eau en présence d'un acide minéral ou organique
 15 pour salifier les macromolécules.

2. Copolymères acryliques fluorés cationiques selon la revendication 1, caractérisés en ce que la dilution à l'eau est réalisée en présence de peroxyde d'hydrogène, ou est suivie d'un traitement au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

3. Copolymères acryliques fluorés cationiques selon l'une des revendications 1 ou 2,
 20 caractérisés en ce que l'on utilise :

(a) comme monomères polyfluorés de formule I, les composés de formule :



dans laquelle R_F est un radical perfluoroalkyle contenant 4 à 16 atomes de carbone ;

- (b) comme monomère de formule II, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle de
 25 formule : (CH₃)₂N-CH₂-CH₂-OC(O)-C(CH₃)=CH₂ ;

(c) comme monomère de formule III, l'acétate de vinyle ; et

(d) comme monomère de formule IV, le vinyltriisopropoxysilane ou le méthacrylate de propyltriisopropoxysilane.

4. Copolymères acryliques fluorés cationiques selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que l'on utilise comme solvant organique la méthyl isobutyl cétone (MIBK) ou la méthyl ethyl cétone (MEK) ou un mélange de celles-ci avec l'acétone.

5 5. Copolymères acryliques fluorés cationiques selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisés en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène utilisée est comprise entre 0,5 et 4 % par rapport au poids total de monomères initial.

6. Compositions aqueuses comprenant de 1 à 50 %, de préférence de 20 % à 30 % d'un copolymère acrylique fluoré cationique tel que défini dans l'une des revendications 1 à 5.

10 7. Substrat solide comprenant, et de préférence revêtu par, au moins un copolymère acrylique fluoré cationique tel que défini dans l'une des revendications 1 à 5.

8. Substrat solide selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un matériau de construction.

9. Substrat solide selon la revendication 8, caractérisé en ce que le matériau de construction est choisi parmi le béton, la pierre, la brique et les carrelages.

15 10. Matériau de construction selon l'une des revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que la dose de copolymère appliquée est comprise entre 0,1 et 10 g/m², de préférence entre 1 et 5 g/m².

FIGURES

Figure 1

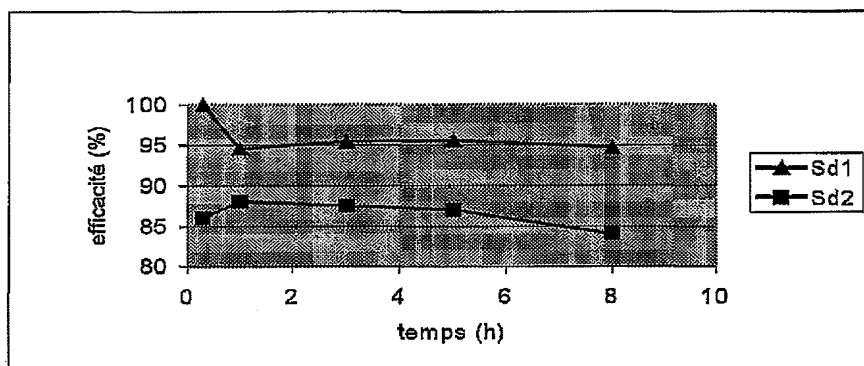
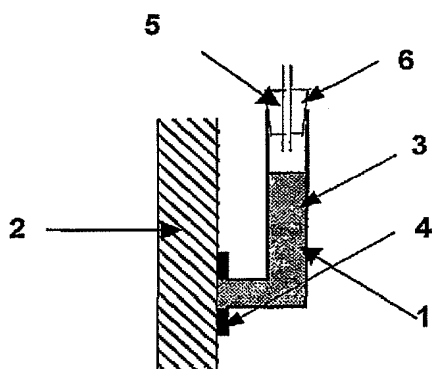


Figure 2

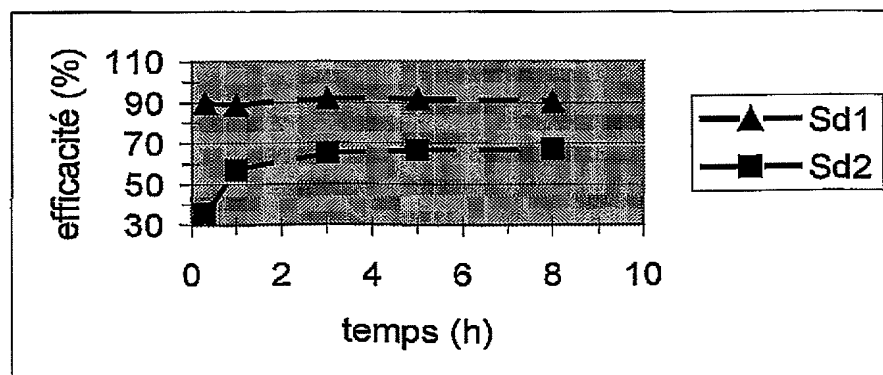


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 01/03539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 972 037 A (J. GARBE) 20 November 1990 (1990-11-20) column 6, line 61 -column 7, line 32; claim 1	1-6
A	FR 2 762 000 A (ELF ATOCHEM SA) 16 October 1998 (1998-10-16)	
A	EP 0 609 456 A (DAIKIN IND. LTD.) 10 August 1994 (1994-08-10)	
A	WO 97 39072 A (E.I. DE PONT DE NEMOURS) 23 October 1997 (1997-10-23) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 2002

Date of mailing of the international search report

05/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03539

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4972037	A	20-11-1990	AU 5210793 A	17-02-1994
			AU 5989490 A	07-02-1991
			CA 2021580 A1	08-02-1991
			DE 69022801 D1	09-11-1995
			DE 69022801 T2	15-05-1996
			EP 0412771 A1	13-02-1991
			JP 2018988 C	19-02-1996
			JP 3076713 A	02-04-1991
			JP 7057737 B	21-06-1995
			US 5209924 A	11-05-1993
FR 2762000	A	16-10-1998	FR 2762000 A1	16-10-1998
			AU 7053998 A	30-10-1998
			WO 9845526 A1	15-10-1998
EP 609456	A	10-08-1994	DE 69331184 D1	03-01-2002
			EP 0609456 A1	10-08-1994
			US 5883067 A	16-03-1999
			WO 9401510 A1	20-01-1994
WO 9739072	A	23-10-1997	AU 2450697 A	07-11-1997
			CA 2251367 A1	23-10-1997
			EP 0892835 A1	27-01-1999
			WO 9739072 A1	23-10-1997
			US 5919527 A	06-07-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 01/03539

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F220/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 972 037 A (J. GARBE) 20 novembre 1990 (1990-11-20) colonne 6, ligne 61 - colonne 7, ligne 32; revendication 1	1-6
A	FR 2 762 000 A (ELF ATOCHEM SA) 16 octobre 1998 (1998-10-16)	
A	EP 0 609 456 A (DAIKIN IND. LTD.) 10 août 1994 (1994-08-10)	
A	WO 97 39072 A (E.I. DE PONT DE NEMOURS) 23 octobre 1997 (1997-10-23) cité dans la demande	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mars 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/04/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 01/03539

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4972037	A	20-11-1990	AU 5210793 A	17-02-1994
			AU 5989490 A	07-02-1991
			CA 2021580 A1	08-02-1991
			DE 69022801 D1	09-11-1995
			DE 69022801 T2	15-05-1996
			EP 0412771 A1	13-02-1991
			JP 2018988 C	19-02-1996
			JP 3076713 A	02-04-1991
			JP 7057737 B	21-06-1995
			US 5209924 A	11-05-1993
FR 2762000	A	16-10-1998	FR 2762000 A1	16-10-1998
			AU 7053998 A	30-10-1998
			WO 9845526 A1	15-10-1998
EP 609456	A	10-08-1994	DE 69331184 D1	03-01-2002
			EP 0609456 A1	10-08-1994
			US 5883067 A	16-03-1999
			WO 9401510 A1	20-01-1994
WO 9739072	A	23-10-1997	AU 2450697 A	07-11-1997
			CA 2251367 A1	23-10-1997
			EP 0892835 A1	27-01-1999
			WO 9739072 A1	23-10-1997
			US 5919527 A	06-07-1999